

# **Análise Conformacional de 5-hidroxiquinolinas – Formas Diméricas com Pontes de Hidrogênio: O ...H e N ...H, como Modelos para Asfaltenos**

**Carlos Alberto Castor Junior**

Bolsista de Inic. Científica, Engenharia Química, UFRJ

**Roberto Rodrigues Coelho**

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

## **RESUMO**

Este trabalho apresenta a análise conformacional do dímero da 5-Hidroxiquinolina, tendo como eixo às ligações ponte de hidrogênio, tomando como base de trabalho os átomos de N e O. O estudo foi desenvolvido como um modelo que permitisse a correlação com as estruturas de ligações semelhantes, do tipo ponte de hidrogênio, em Asfaltenos. Cálculos quanto-mecânicos, ab-initio, 3-21G, foram realizados para, através de análise conformacional das pontes H–O...H–O e N...H–O do dímero 5-Hidroxiquinolina no vácuo, se obter informações da energia de ligação da ponte de hidrogênio, momento dipolo e densidade eletrônica. Esses dados foram obtidos através de rotação dos monômeros, entre si, que constituem o dímero, com variação angular, tendo como eixo as ligações da ponte de hidrogênio.

## **1. INTRODUÇÃO**

Asfaltenos são produtos naturais do petróleo formados predominantemente por anéis aromáticos policondensados contendo em sua estrutura átomos de S, N e O e cadeias alifáticas laterais, ocorrendo em menor proporção, grupos funcionais ácidos e metais complexados. Estes compostos tendem a formar agregados que floculam e precipitam de acordo com as condições físico-químicas do meio que se encontram, em função do tipo de petróleo existente (Evaldo & Maria, 2003). Em alguns casos, esses agregados, constituídos de moléculas médias, que são ligados, entre si, através de pontes de hidrogênio. Assim, visando obter correlações com estruturas asfaltênicas, estudou-se o dímero da 5-Hidroxiquinolina, por esta apresentar estrutura molecular similar aos Asfaltenos, no que tange aos anéis condensados e o tipo de heteroátomos presentes na sua estrutura. Deste modo, o modelo de tamanho menor, 5-quinolinol, permite estudar, com um tempo menor de CPU, propriedades físico-químicas semelhantes aos dos asfaltenos.

Uma das dificuldades no estudo da ação dos asfaltenos reside na determinação de sua estrutura química ou mesmo na caracterização dos seus componentes funcionais, dentre os quais se encontra a ponte de hidrogênio. Nobeli e seus colaboradores (Nobeli et al., 1997) estudaram as propriedades da ponte de hidrogênio em anéis aromáticos heterocíclicos com oxigênio e nitrogênio como aceptores, induzindo a possibilidade de aplicar este tipo de emplilhamento aos asfaltenos.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como foco desenvolver uma metodologia de interação da ponte de hidrogênio no empilhamento das moléculas médias dos asfaltenos usando como modelo o dímero da 5-Hidroxiquinolina para representar esta interação. Com esta metodologia será possível compreender as variações energéticas, eletrônicas, do momento dipolo e da energia de ligação da ponte de hidrogênio no dímero do 5-quinolinol.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se como ferramenta para o cálculo das variáveis consideradas neste trabalho o GAUSSIAN 03 W Revision C.02. Cálculos de Ab-initio, foram realizados, usando o método Hartree-Fock (HF) com basis set 3-21G. Nesse conjunto de base, são usadas 3 funções gaussianas para descrever a estrutura eletrônica dos átomos. A primeira delas é uma contração de 3 gaussianas primitivas e representa a estrutura eletrônica interna. A segunda função é obtida pela contração de 2 gaussianas primitivas, e a terceira é 1 função gaussiana não contraída. A segunda e a terceira função representam a camada de valência do átomo (José & Celso, 2002). Por essa razão esse conjunto é denominado 3-21G. A análise conformacional da variação de 10° foi realizado pelo GaussView 3.09. Para construção da ponte de hidrogênio dimérica fez-se uso do HyperChem versão 7.0 da HIPERCUBE INC.. OriginPro 7.5, foi utilizado para a obtenção das equações das curvas da energia ponte de hidrogênio, densidade eletrônica e momento dipolo através dos dados extraídos pelos resultados dos cálculos no GaussView 3.09. (Gráficos 1,2,3,4,5 e 6). O cálculo da energia da ponte de hidrogênio foi calculado de acordo com a seguinte equação  $E_L = E_{2H} - 2E_H$ , onde  $E_{2H}$  é a energia total do dímero da 5-Hidroxiquinolina e  $E_H$  é a energia total de cada monômero (Fernandez et al., 2002).

## 4. DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA E RESULTADOS

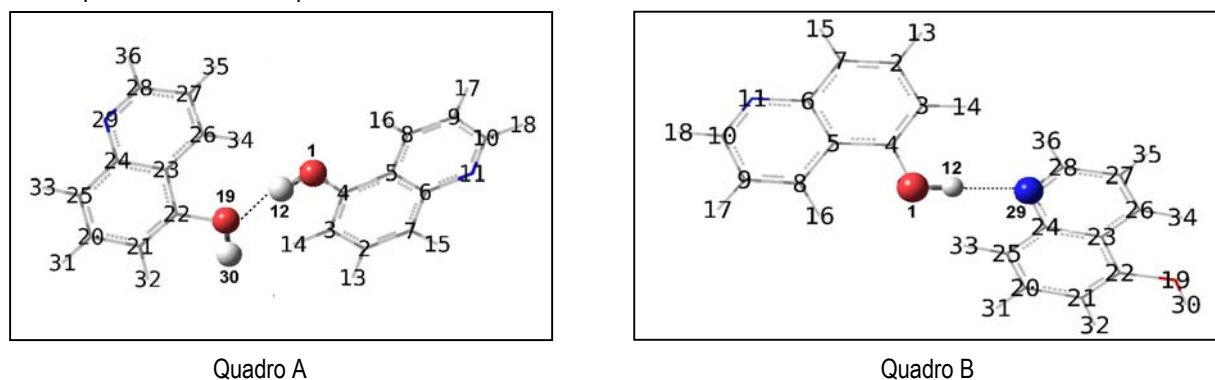
A partir do dímero da 5-hidroxiquinolina foram analisadas duas interações por pontes de hidrogênio: H–O...H–O e N...H–O respectivamente. De forma que a análise conformacional rotacional angular do dímero fosse baseada em torno desses eixos, formados pelas pontes de hidrogênio.

Inicialmente foram modelados os dímeros do 5-quinolinol. Este modelamento foi feito minimizando a energia total do monômero da 5-Hidroxiquinolina usando método HF com o conjunto de base 3-21G. Após essa minimização, a partir do monômero otimizado, foi construída a ponte de hidrogênio H–O...H–O sendo obtida, assim, a forma dimérica. Para a formação da ponte N...H–O procedeu-se de forma análoga. Para cada dímero resultante fez-se a otimização de geometria, cujas estruturas podem ser vistas na Figura 1.

A análise conformacional foi inicializada com a fixação de um dos monômeros, do dímero em estudo, que possuem, conforme o caso, o oxigênio e o nitrogênio doadores de seus respectivos pares eletrônicos para a realização da ponte de hidrogênio. A segunda parte monomérica era móvel em torno do eixo da ligação da ponte de hidrogênio. A cada rotação no ângulo de 10°, calculava-se as energias correspondentes, isto é, o cálculo era realizado na exata conformação resultante da rotação.

Deste modo, foram realizadas seqüências de rotações tendo como base os seguintes átomos, cuja numeração pode ser visualizada na figura 1. Ponte O---H: O(19)--H(12)–O(1)–C(4). Ponte N---H: N(29)---H(12)–O(1)–C(4).

Os dados de energia da ponte de hidrogênio, extraída da equação  $E_L = E_{2H} - 2E_H$ , distância limite de Van der Walls, distância limite do impedimento estérico, momento dipolo e densidade eletrônica foram extraídos do mesmo cálculo e traduzidos nos gráficos 1,2,3,4,5 e 6, cujas equações apresentadas possuem um erro de no máximo 10%, o que é aceitável para o trabalho exposto.



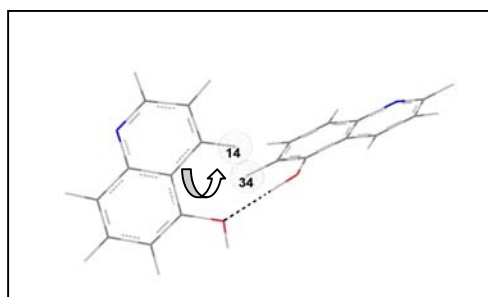
**Figura 1.** Dimeros da 5-Hidroxiquinolina otimizados pelo método HF/ 3-21. O quadro A indica a ponte O(19)···H(12)–O(1)–C(4) e o Quadro B indica a ponte N(29)···H(12)–O(1)–C(4).

#### 4.1 PONTE DE HIDROGÊNIO H–O···H–O

##### 4.1.1 O(19)···H(12)–O(1)–C(4)

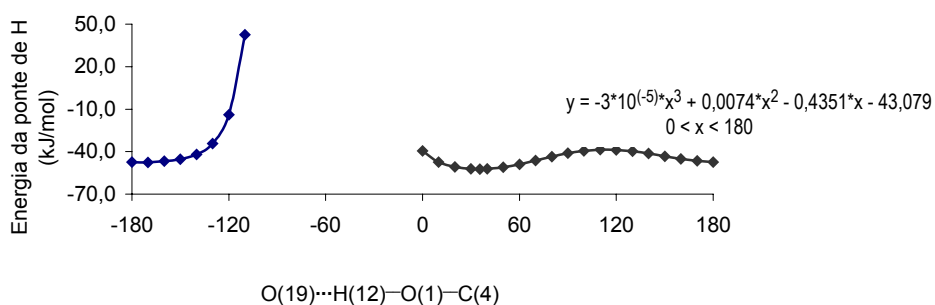
Nesta seleção de átomos, a variação angular permitida é de  $-180^\circ$  a  $-100^\circ$  e  $-10^\circ$  a  $180^\circ$ , entre  $-100^\circ$  e  $-10^\circ$  ocorre interações intermoleculares e impedimentos estéricos que não permitem a rotação em estudo. A distância de equilíbrio da ligação da ponte obtida foi de 1,76 Å, esta distância manteve-se constante com a variação conformacional da estrutura em estudo. O ângulo diedro de  $35,45^\circ$  corresponde à estrutura conformacional de menor energia com o valor da  $E_L = -52,3$  KJ/mol, e neste caso os dois monômeros não se encontram no mesmo plano. No intervalo de  $35,45^\circ$  a  $-10^\circ$  verifica-se um aumento da proximidade das nuvens eletrônicas entre os átomos H(14) e H(34), (figura 2), resultado de interação de Van der Waals cuja distância máxima sem interação da nuvem eletrônica entre esses dois átomos é de 2,4 Å, para o intervalo observado,  $35,45^\circ$  a  $-10^\circ$ , a distância varia de 2,37 a 1,98 Å. Nas distâncias abaixo de 1,98 Å há impedimento estérico, no intervalo de  $-50^\circ$  e  $-80^\circ$ , entre os átomos em estudo, a descontinuidade nas curvas apresentada nos gráficos 1, 2 e 3 é devida ao impedimento estérico. A densidade eletrônica do oxigênio(19) formador da ponte é maior, em todas as conformações, se comparado com o oxigênio(1), (Gráfico 3). No intervalo de  $100^\circ$  a  $120^\circ$ , -no gráfico 3 e equação 4 - equivalente ao oxigênio(1) – a densidade eletrônica mínima é de  $-0,808$  ao mesmo tempo que os monômeros encontram-se no mesmo plano, esse mínimo tem correspondência com o valor mínimo para o momento dipolo, (gráfico 2) para o mesmo intervalo angular. Já o máximo, para o oxigênio(1), vale  $-0,797$  equivalente ao ângulo de  $-180^\circ$ , nesse mesmo ângulo a densidade eletrônica do oxigênio (19) é máxima, e é igual a 0,779. De –

180° a -110° há um aumento considerável do momento dipolo, gráfico 2, enquanto a densidade eletrônica dos dois oxigênios diminui gradativamente.

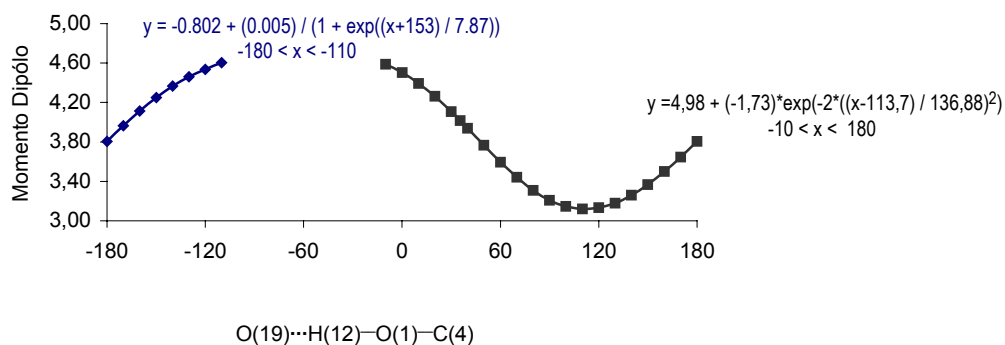


**Figura 2:** Conformação com os átomos H(14) e H(34) a 1,65 Å, no ângulo diedro de -20°.

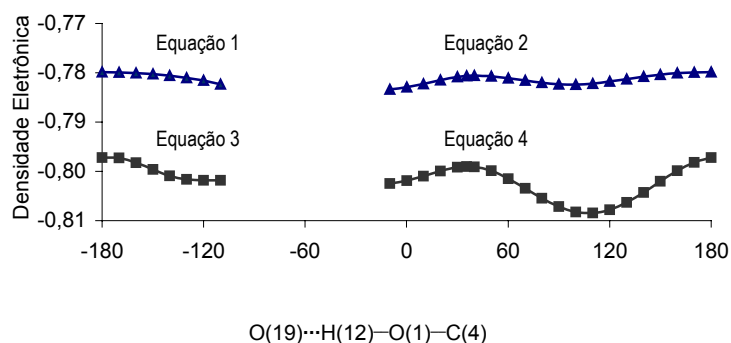
**Gráfico 1:** Variação da energia da Ponte de Hidrogênio em função do ângulo diedro



**Gráfico 2:** Variação do momento dipólo em função do ângulo diedro



**Gráfico 3:** Variação da densidade eletrônica dos Oxigênios(1) e (19) em função do ângulo diedro



Equação 1: Oxigênio (19)  $y = -0.782 + (0.002) / (1 + \exp((x+133.5) / 8.72))$ ,  $-180 < x < -110$  (1)

Equação 2: Oxigênio (19)  $y = -0.782 + 5.124 \cdot 10^{(-5)} \cdot x - 7.524 \cdot 10^{(-7)} \cdot x^2 + 3.143 \cdot 10^{(-9)} \cdot x^3$ ,  $-10 < x < 180$  (2)

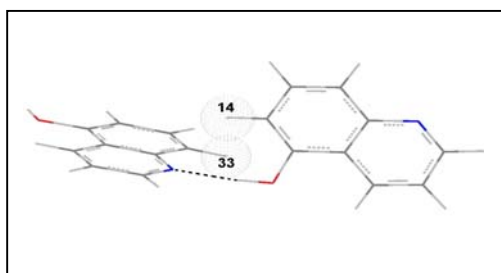
Equação 3: Oxigênio (1)  $y = -0.802 + (0.00533) / (1 + \exp((x+150.96) / 7.98))$ ,  $-180 < x < -110$  (3)

Equação 4: Oxigênio (1)  $y = -0.8 + (-5.6 \cdot 10^{(-3)}) \cdot \exp(-2 \cdot ((x-109.67) / 55.37)^2)$ ,  $-10 < x < 180$  (4)

## 4.2 PONTE DE HIDROGÊNIO N...H-O

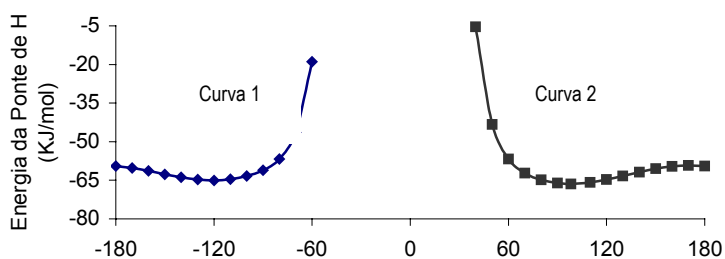
### 4.2.1 N(29)---H(12)-O(1)-C(4)

Do mesmo modo como analisou-se a ligação O(19)---H(12)-O(1)-C(4), fez-se de forma análoga para a ligação N(29)---H(12)-O(1)-C(4). Com a variação conformacional permitida de  $-180^\circ$  a  $-50^\circ$  e  $30^\circ$  a  $180^\circ$ , vale salientar que a estrutura não é planar. O ângulo diédrico equivalente ao mínimo energético é de  $98,19^\circ$  com a  $E_L = -66,42$  KJ/mol. A distância de equilíbrio da ligação da ponte de hidrogênio corresponde a  $1,795 \text{ \AA}$ , mantendo-se constante conforme a variação angular. Interações do tipo Van der Waals entre os átomos H(14) e H(33) foi constatada entre os ângulos  $-60^\circ$  e  $40^\circ$ , ver figura 3, ocasionando uma elevação na energia da ponte de hidrogênio e uma diminuição do valor do momento dipolo do dímero – vide gráfico 5 – resultante da repulsão eletrônica. Dentro dessa variação ocorre um impedimento estérico entre os ângulos diédricos  $-20^\circ$  e  $11^\circ$ , aproximadamente, com a crescente esteroquímica entre os monômeros, como pode ser observado nas curvas de energia do gráfico 4. No ângulo de  $170^\circ$  o dímero encontra-se no plano apresentando um momento dipolo máximo, no valor de  $7,94$  Debye e um mínimo no ângulo de  $-30^\circ$  no valor de  $5,96$  Debye. No momento dipolo verifica-se uma convergência a um mínimo quando há a proximidade dos átomos H(14) e H(35), chegando ao impedimento estérico. Para a densidade eletrônica constata-se ausência de variação para os valores do átomo de nitrogênio formador da ponte, e do átomo de oxigênio correspondente (Gráfico 6).



**Figura 3:** Conformação com os átomos H(14) e H(33) a  $1,5 \text{ \AA}$ , no ângulo diedro de  $30^\circ$ .

**Gráfico 4:** Variação da energia da ponte de Hidrogênio em função do ângulo diedro

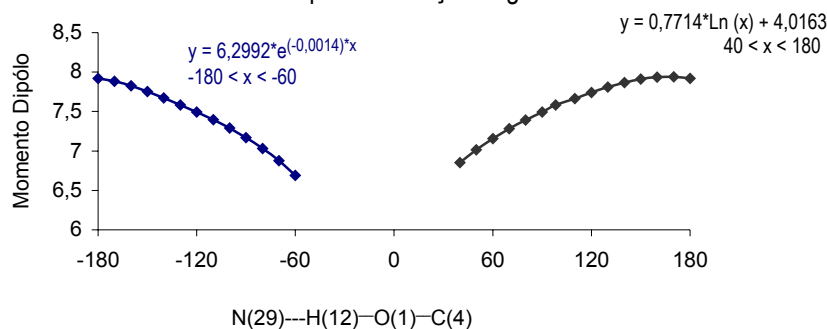


$$\text{N(29)---H(12)-O(1)-C(4)}$$

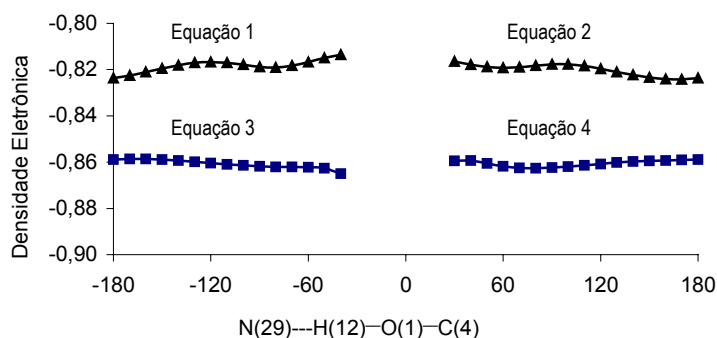
$$\text{Curva 1: } y = -62,8 + (360,4) \cdot \exp(-2 \cdot ((x+11,33) / 47,41)^2), \quad -180 < x < -60$$

$$\text{Curva 2: } y = -68,89 + (133,45) / (1 + \exp((x-38) / 6,83)), \quad 40 < x < 180$$

**Gráfico 5: Momento Dipolo em função ângulo diédrico**



**Gráfico 6: Variação da Densidade Eletrônica do N e do O em função do ângulo diedro**



Equação 1: Oxigênio (1)  $y = 1,0 * 10^{(-7)} x^3 + 2,0 * 10^{(-5)} x^2 + 0,0015x - 0,7789$ ,  $-180 < x < -40$

Equação 2: Oxigênio (1)  $y = -0,824 + (5,95 * 10^{(-3)}) / (1 + \exp((x-130,8)/8,42))$ ,  $30 < x < 180$

Equação 3: Nitrogênio (29)  $y = -0,86 + 0,0039 / (1 + \exp((x+117)/17))$ ,  $-180 < x < -40$

Equação 4: Nitrogênio (29)  $y = -0,858 + (-0,337) * (75,3 / (4 * (x-84,5)^2 + 5670))$ ,  $30 < x < 180$

## 5. DISCUSSÃO

A representação estrutural tridimensional do dímero da 5-Hidroxiquinolina e a análise da ponte de hidrogênio foram importantes para a determinação das características geométricas estereoquímicas e moleculares, momento dipolo e densidade eletrônica, deste composto objetivando a determinação de um modelo para estudar as ligações de pontes de hidrogênio existentes nos Asfaltenos.

Os processos de minimização de energia foram explorados visando à obtenção de estruturas mais estáveis no sentido de corrigir eventuais distorções moleculares decorrentes da variação dos ângulos, ângulos diedros, momento dipolo e cálculos de energia total da estruturas em estudo.

O estudo da estereoquímica em função da variação do ângulo da ponte de hidrogênio permitiu a realização de uma análise conformacional detalhada. Comparando os valores das energias de ligação, os mínimos encontrados foram:  $E_L = -52,3$  KJ/mol para H—O---H—O e  $E_L = -66,42$  KJ/mol para N---H—O.

As separações menores que 2,55 Å entre hidrogênios e oxigênios, considerando os raios de Van der Waals, no primeiro caso em estudo foi encontrado 1,76 Å, e menores que 2,65 Å entre hidrogênio ligados a nitrogênios, para o segundo

caso em estudo foi encontrado 1,79 Å, que são menores que as distâncias de contato de Van der Waals consideradas como evidências de ligação de ponte de hidrogênio.

A distribuição de carga dos dois oxigênios é inversamente proporcional, onde o oxigênio(19) receptor de hidrogênio possui uma densidade eletrônica maior em todas as conformações analisadas da ligação H—O---H—O em comparação com oxigênio(1). Essa diferença é essencial para que a ponte de hidrogênio seja realizada com estabilidade.

O momento dipolar traduz o caráter polar das diversas conformações estudadas, verificando uma linearidade nas variações estéricas em ambas as pontes com suas respectivas energias.

## 6. CONCLUSÃO

A análise conformacional tendo como eixo a ponte de hidrogênio, do tipo H...O e H...N do 5-Quinololol permitiu o modelamento de interações da ponte de hidrogênio existente nos Asfaltenos. No caso específico, das variáveis: energia de ligação da ponte de hidrogênio, momentos dipolo e densidades de cargas foi caracterizar suas variações e efeitos em função da rotação angular em estudo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Evaldo López Zílio, Maria de Fátima Pereira dos Santos, Estudo do modelo de compatibilidade em petróleo brasileiro, Bol. téc. Petrobras, 247 – 255, jul. /dez., 2003.
- 2- I. Nobeli, S. L. Price, J.P. M. Lommerse, R. Taylor, Hydrogen Bonding Properties of Oxygen and Nitrogen Acceptors in Aromatic Heterocycles, Journal of Computational Chemistry, **Vol. 18**, No. 16(1997), 2060-2074.
- 3- José Jair Vianna Cirino, Celso Aparecido Bertran, Estudo da Geometria da uréia métodos Ab Initio e simulação computacional de líquidos, *Quim. Nova*, **Vol. 25**, (2002) No. 3, 358-363.
- 4- M. J. Fernandez-Berridi, J. J. Iruin, L. Irusta, Jose M. Mercero, and Jesus M. Ugalde, Hydrogen-Bonding Interactions between Formic Acid and Pyridine, *J. Phys. Chem. A*, nº 16, **Vol. 106** (2002), 4187-4191.
- 5-- Ivone Carvalho, Mônica T. Pupo, Áurea D. L. Borges e Lilian S. C. Bernardes, Introdução a Modelagem Molecular de Fármacos no curso experimental de Química Farmacêutica, *Quim. Nova*, **Vol. 26**, (2003), No. 3, 428-438.